



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63121142 A**(43) Date of publication of application: **25.05.88**

(51) Int. Cl.

**G11B 7/24**  
**B41M 5/26**(21) Application number: **61265947**(22) Date of filing: **07.11.86**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **OSADA KENICHI**  
**TAKAO MASATOSHI****(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM**

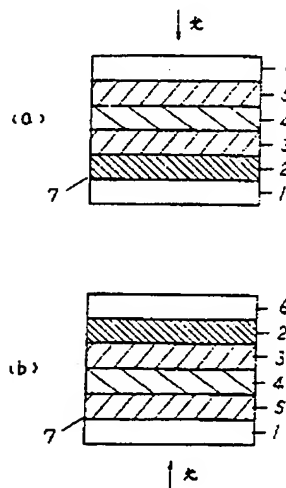
optical information recording medium with superior anticorrosion.

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a reversible optical information recording medium with high recording sensitivity and superior moisture resistance, by forming a reflecting layer with a thin film whose main component is made of a metallic sulfide or a metallic phosphide having a low optical reflection coefficient but a considerably small coefficient of thermal conductivity.

**CONSTITUTION:** As the reflecting layer 2, the thin film whose main component is made of the metallic sulfide or the metallic phosphide is used, and as a transparent layer 3, a dielectric layer such as an  $\text{SiO}_2$ , an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $\text{ZnS}$ , and a  $\text{ZnSe}$ , etc., is used. The functions of those layers are to prevent a recording layer 4 from being broken down when recording and erasure on the recording layer is repeated, and to heighten a light absorbing efficiency on the recording layer 4 by using multiple interference effect, and simultaneously, to increase the change quantity of reflected light or transmission light before and after recording, and to obtain a high S/N. Furthermore, by using the metallic sulfide or the metallic phosphide stabilized chemically as the reflecting layer 2, it is possible to obtain the

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&amp;Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-121142

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月25日

G 11 B 7/24

B-8421-5D

B 41 M 5/26

W-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光学情報記録媒体

⑯ 特 願 昭61-265947

⑰ 出 願 昭61(1986)11月7日

⑱ 発 明 者 長 田 憲 一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 高 尾 正 敏 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

光学情報記録媒体

## 2、特許請求の範囲

(1) 光を吸収し物理的又は化学的变化を生ずる記録層と、前記記録層への光吸収効率を高めるための光反射層及び透明体層とを基板上に設けた構成であることを特徴とする光学情報記録媒体。

(2) 光反射層が、金属の硫化物、もしくは金属のリン化合物より形成されることを特徴とする光学情報記録媒体。

(3) 反射層が、遷移金属の硫化物、もしくは遷移金属のリン化合物より形成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録媒体。

(4) 反射層が、硫化ニッケル、もしくはリン化ニッケルより形成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録媒体。

(5) 反射層が、硫化クロム、硫化コバルト、硫化鉄、リン化クロム、リン化鉄、リン化バナジウム、リン化モリブデンより形成されることを特徴とする

る特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録媒体。

(6) 反射層の膜厚が、200～1000Åの範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録媒体。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、レーザー光線を用いた情報記録再生装置に用いる記録媒体として例えば追記型、或いは書き換え可能な光ディスク、とりわけ書き換え可能な光ディスクに関し、その書き換え特性を向上させる構成を提供する。

## 従来の技術

光ディスク等の光学情報記録媒体において記録層を薄くする一つの流れがある。その狙いは、主として記録部の熱容量を下げて記録・消去に必要なエネルギーを低減させる(高感度化)ことであり、同時に光の干渉効果を効果的に利用して記録前後の反射光又は透過光の変化量を大きくし、大きい信号(高S/N)を得ることにある。もちろん、記録層をただ薄くするだけでは、かえって記

録層における光吸収効率が低下して感度が下がってしまい。そこで、例えば1986年にドーバー社から発行されたヘブソズの著書「固体薄膜の光学的性質」P 69 に記載のマトリックス法等により記録層における光吸収効率を高める工夫がなされている。具体例として、例えば特開57-111839号公報には、基板上にAu、Al等の光反射係数の高い金属薄膜を反射層として設け、その上にカルコゲン化合物合金薄膜から成る記録層、アクリル樹脂等より成る被覆層を施した構成、又更に反射層と記録層との間に、干渉効果を最大限にすべく光の行路長を調整するための透明な挿入層を追加した構成が示されている。これらの構成においては、各層の光学定数をベースに各層の膜厚が決定されることになる。

#### 発明が解決しようとする問題点

上記記録媒体において、記録層としてカルコゲン化合物合金薄膜、反射層としてAu、又はAlを適用し、書き換え型の光ディスクを構成した場合、十分高い光吸収効率が得られるにもかかわらず、

に選定したものである。

#### 作 用

光学情報記録媒体の反射層を熱伝達率の小さい金属の硫化物、もしくは金属のリン化合物を主成分とする薄膜にすることにより、光照射の際、照射部での周囲への熱放散が小さくなって記録層を効率よく昇温させることが可能となる。このため記録層においてアモルファス相を結晶化させるのに必要な光パワー密度が小さくてすみ、高感度の光学情報記録媒体が得られる。さらに化学的に安定な金属硫化物、金属リン化合物を反射層として用いることにより耐蝕性の優れた光学情報記録媒体が得られる。

#### 実施例

以下、図面に基づいて本発明を説明する。

第1図に本発明の光学情報記録媒体の一構成例を示す。図中(a)は、保護層6側から光を入射させる例であり、(b)は基板1側から光を入射させる例である。

基本的には(a)、(b)は全く同じ構成であるが基板

期待されるほどの高感度が得られないことがわかった。

カルコゲン化合物合金等において発現される結晶相とアモルファス相との間の可逆的相変遷は光照射による熱的プロセスで生じる。このうちアモルファス相を結晶化する過程においては、漸時、結晶化温度以上に保つ必要があるが、上記構造の場合、光照射によって生じた熱は主に反射層を伝って容易に周囲に拡散する。このためエネルギー損失が大きく、高感度が得られない。即ち、これまでのところ、前述の光学情報記録媒体においては、構造に伴う利点が十分生かされず、その欠点が強調されることになっていた。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は、上述の問題を解決する手段として反射層の材料に注目し、高い反射係数に主眼をおいた従来のAu、Al等の薄膜を、光反射係数はAu、Alに比べてやや低いが、熱伝達率ははるかに小さい金属の硫化物もしくは金属のリン化合物を主成分とする薄膜に置きかえ、その組成、膜厚を適当

と各層の位置関係及び基板に形成する順番の違いが基板及び各層の材質、製法等に多少の差を生ずる。

基板1としてはP M M A、ポリカーボネイト等の樹脂又はガラス等、通常光ディスクに用いられる表面の平滑なものをを用いるが、(a)タイプの場合は基板が透明である必要はなく表面の平滑な金属板、セラミックス板を用いることができる。光ディスクの場合、通常基材平面Aはレーザ光線を導くために、スパイラル又は同心円状のトラックで覆われている。

2は反射層であって、本発明においては金属の硫化物、もしくは金属のリン化合物を主成分とする薄膜を用いる。透明体層3、5としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 等の誘電体層を用いる。これらの層の働きは、1つには記録層4が記録、消去を繰り返した時に破壊されるのを防止することであり、1つには前述した多重干渉効果を利用して記録層4への光吸収効率を高めることであり、同時に記録前後の反射光、又は透過光の変化量を

大きくして高い  $S/N$  を得ることである。

記録層4の材料としては、書き換え型の場合は、例えば  $Te$ ,  $Se$  をベースとするカルコゲン化合物合金等、結晶相とアモルファス相との間で熱的プロセスに基づき可逆的な構造変化をおこす物質、或いは光磁気記録媒体に用いられる希土類元素と遷移金属元素とをベースとする物質等を用いることができる。

保護層6は樹脂をスピコートしたり、基材と同様の樹脂板、金属板等を接着剤を用いてはり合わせることにによって形成する。

各層の膜厚はマトリックス法により厳密に決定することができる。ただし場合によっては2つの透明体層3, 5のうち片方、又は両方の無い構成も考えられる。これは記録層4の材料系によっても異なるが、この構成を例えばいわゆる追記型記録媒体に適用する場合には前述の破壊防止効果はさほど必要でなく、光学的な効率のみを考えればよい。この場合、特に光の入射側の保護層6は必ずしも必要ではない。さらには同図(4)に示すよう

して  $(Te_{85}Ge_{20}S_{15})_{70}Sb_{30}$  の組成の化合物層を用い、反射層12は  $NiS$ ,  $Ni_2P$  及び  $Au$  を選んだ。さらにUV樹脂13で、厚さ1.2mm PMMA樹脂の保護層14を貼り合わせた。各層はそれぞれ  $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下の真空槽内で電子ビーム蒸着法により形成した。記録層は4つのソースから、それぞれの成分の蒸着レートを制御しながら同時蒸着して形成した。各層の膜厚は、記録、消去に用いるレーザの波長  $\lambda$  ( $\sim 8300 \text{ \AA}$ ) と、各層の屈折率  $n$  とを基準に選んだ。第1の  $ZnS$  層の膜厚を  $6\lambda/16n$  ( $\sim 1050 \text{ \AA}$ )、記録層の膜厚を  $400 \text{ \AA}$ 、第2の  $ZnS$  層の膜厚を  $\lambda/2n$  ( $\sim 1680 \text{ \AA}$ )、反射層の膜厚を  $200 \text{ \AA}$ ,  $400 \text{ \AA}$  及び  $600 \text{ \AA}$  とした。

蒸着により形成された記録膜はアモルファス状態である。上記サンプルにレーザ光を照射すると、照射部で記録層が加熱されアモルファス→結晶の相変態がおこる。この時、レーザ光のパワーを一定にすると相変態開始に要するレーザ光照射時間の長短で各サンプルの感度の優劣を決めることが

に2組の記録媒体を反射層2を内側にして接着層8により貼り合わせることににより両面から記録、再生、消去可能な構造が用いられる。

反射層2は記録層における入射光線の吸収効率を高めるとともに、他の層の屈折率  $n$ 、消衰係数  $k$ 、膜厚  $d$  と関連して光学情報記録媒体の設計範囲を拡大することにある。さらに熱伝達率の小さい反射層を選ぶことにより、光照射に対する光学情報記録媒体の感度が向上する。これは光照射部での周囲への熱の逃げが主に反射層を伝わってなされることによる。反射層を金属の硫化物もしくは金属のリン化合物からなる薄膜とすることにより、以前用いられていた  $Au$  からなる反射層に比べて、光学情報記録媒体の感度が飛躍的に向上することが実験的に確かめられた。

次に更に具体的な例をもって本発明を詳述する。

#### 実施例1

第2図に示す構成の試験片を多数用意した。基材として厚さ1.2mmのPMMA樹脂9、第1及び第2の透明体層として  $ZnS$  層10、記録層11と

できる。相変態が生じると記録層の屈折率  $n$  が変化するので、サンプルの反射率変化を観察することにより、相変態開始点を知ることができる。各サンプルに、3mWのレーザ光を、照射時間を100 $\mu$ sから10 $\mu$ sまでかけて照射した。この時、相変態開始に要した照射時間を第3図に示す。 $Au$  反射層を用いたサンプルでは、反射層の膜厚が200 $\text{\AA}$ より厚い場合には、10 $\mu$ sまでの照射時間では、相変態はおこらなかった。

この実験結果を考察するにあたり、各反射層材料の熱的及び光学的特性について述べる。

$Au$  の熱伝導度は、常温において約  $3 \text{ W/cm}^2/\text{K}$  であるのに対し、硫化ニッケルの熱伝導度は  $1 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2/\text{K}$  であると "the TPRC Data Series" (1976年 Purdue Research Foundation) にのっている。同様にリン化ニッケルの熱伝導度も  $Au$  に比べて1~2けた小さいものと思われる。前述の実験の結果は、反射層に  $Au$  を選ぶよりも  $NiS$ ,  $Ni_2P$  を選んだ方が感度が高いことを示しているが、これは熱伝導度の小さい反射層を選ん

だ時に高感度が得られるという予想と一致している。さらに、Au 反射層をもつサンプルで、膜厚が厚すぎると感度が低下しているが、これは反射層の伝達率が低くして伝達率が大きくなったことに起因していると考えられる。

次に光学的特性について述べる。あらかじめ、各層の屈折率  $n$  及び消衰係数  $k$  を実験的手法により求めておき、これらの値と各膜厚を与えることにより、前述したサンプル各層における波長 8300 Å のレーザ光の光吸収量を算出した。記録層及び反射層以外の層では  $k=0$  なので吸収はない。表 1 に計算に用いた各層の  $n$ 、 $k$ 、表 2 に計算結果を示す。

(以下 空白)

Au 反射層の膜厚が 200 Å、400 Å、…と厚くなるにつれて記録層での吸収効率が高くなる。これは反射層での光反射率が膜厚の増加に伴い大きくなることによる。Au 反射層の場合、600 Å の膜厚で、記録層における吸収は飽和値の 99% に迫る。いずれの膜厚にせよ、膜厚 600 Å の NiS 及び Ni<sub>2</sub>P 反射層のサンプルよりも、記録層での吸収効率が低い。計算により反射層での反射率を高めることにより記録層での吸収効率が高まることがわかるが、前述の実験結果とあわせると、記録層での吸収効率を高めるだけでは、アモルファス結晶の相変態感度を高めることはできない。前述したように伝達率の増進となっている反射層の伝達率が重要である。伝達率、という観点から表 2 をみると、反射層における吸収効率に注目すべき点がある。すなわち、Au 反射層では 4% 以下の吸収しかないのが、NiS、Ni<sub>2</sub>P 反射層では 30% 以上の吸収がある。

反射層での吸収が大きいと、光照射の際、記録層と同時に反射層も昇温される。それ故、両層の感

表 1 各層の光学定数 (実験値)

	$n$	$k$
PMMA	1.5	0
ZnS	2.4	0
(TeGeSe) <sub>70</sub> Sb <sub>30</sub>	4.4	1.1
Au	0.2	6.0
NiS	4.1	2.6
Ni <sub>2</sub> P	4.5	2.1

表 2 各層における光吸収量 (計算値)

反 射 層	記録層での吸収 (%)	反射層での吸収 (%)
Au, 200 Å	80	4
Au, 400 Å	92	4
Au, 600 Å	95	3
Au, >1000 Å	96	3
NiS 600 Å	62	34
Ni <sub>2</sub> P 600 Å	64	36

度勾配があまり大きくなりませんので、記録層からの伝達率が小さく、効率よく記録層が昇温され、結果として感度が向上する。

以上述べたように、相変態の感度は、反射層での伝達率やすさに大きく依存する。NiS 及び Ni<sub>2</sub>P を反射層に用いることにより、伝達率・光学的に優れた反射層が得られることが、実験及び計算によって示された。

#### 実験例 2

前述したように多層構造からなる光学情報記録媒体の各層の膜厚はマトリックス法により精密に決定できる。反射層は高い反射率をもち、記録層での光吸収効率を高めることが要求されるので、ある程度以上の膜厚が必要となる。第 4 図に ZnS 基板上に形成した NiS 及び Ni<sub>2</sub>P 層の膜厚と反射率の関係を示す。NiS、Ni<sub>2</sub>P とともに膜厚が 600 Å 付近で反射率は最大となる。又、反射層の伝達率が他のそれと比べて小さく、反射層において感度増進が促進していることを考えると、反射層の膜厚を必要以上に厚くすることは光照射

部での熱試験を大きくし、かえって昇温効率が下がることが容易に予想される。前述の構成のサンプルを用い、 $\text{NiS}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}$ を反射層材料に選んで、反射層の膜厚とサンプルの感度の関係を調べた。この結果を第5図に示す。感度が高いのは各反射層の膜厚が300~700Åという限られた範囲にあることが確かめられた。

#### 実施例3

厚さ0.2mmのガラス基板上に厚さ400Åの $\text{Al}$ 、 $\text{NiS}$ 及び $\text{Ni}_2\text{P}$ 膜を電子ビーム蒸着法により形成した。このテストピースを80℃、湿度80%の雰囲気中に保持した時の反射率変化を分光器を用いて測定した。耐湿試験前と30日間の耐湿試験後の反射率変化は、 $\text{Al}$ の場合30%以上だったのに対し、 $\text{NiS}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}$ は何れも3%以下で、化学的にも安定であることが確かめられた。

#### 実施例4

反射層材料として、硫化クロム、硫化コバルト、硫化タンタム、硫化タンタル、硫化銅、硫化バナジウム、硫化モリブデン、リン化ガリウム、

るアモルファス-結晶相変態に要する照射時間と反射層材料の関係を示す図、第4図は $\text{ZnS}$ 基板上に形成した $\text{NiS}$ 及び $\text{Ni}_2\text{P}$ 膜の膜厚と反射率の関係を示す図である。

1 ……基板、2 ……反射層、3 ……透明体層、  
4 ……記録層、5 ……透明体層、6 ……保護層。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

リン化クロム、リン化コバルト、リン化タンタム、リン化鉄、リン化銅、リン化バナジウム、リン化マンガン、リン化モリブデンを選び前述の実験を行った結果、いずれも高感度で、化学的に安定な光学情報記録媒体が得られた。又、高感度が得られるのは、いずれの反射層でも必ず反射層の膜厚が200~1000Åの範囲にある時であった。

#### 発明の効果

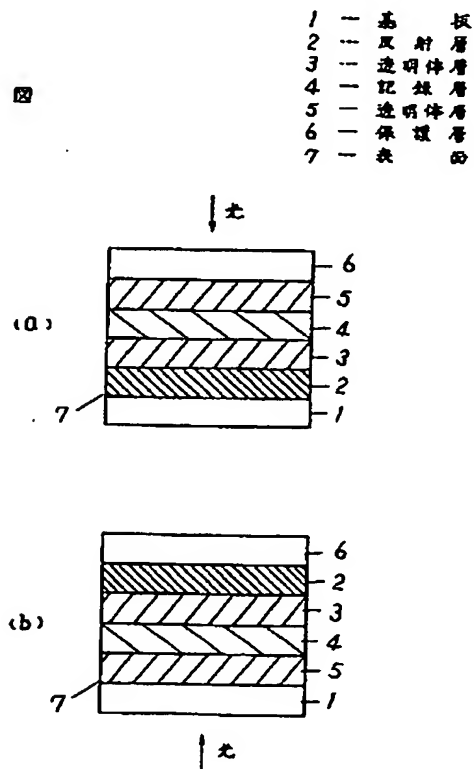
以上述べたように、本発明によって従来の光学情報記録媒体よりも大巾に記録感度が高く、かつ耐湿性に優れた可逆的の光学情報記録媒体が提供された。

この効果に基づき、例えば画像処理用のコンピュータ用ファイル・メモリー等への応用が可能となった。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の光学情報記録媒体の基本構成を示す断面図、第2図は本発明の光学情報記録媒体の断面図、第3、5図は同媒体の記録層におけ

第1図



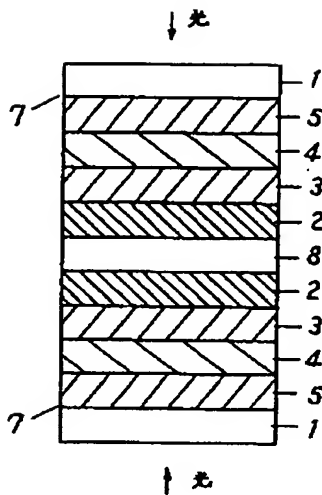
第 1 図

- 1 — 基 板
- 2 — 反 射 層
- 3 — 透 明 体 層
- 4 — 記 録 層
- 5 — 透 明 体 層
- 7 — 表 面 面 層
- 8 — 接 着 層

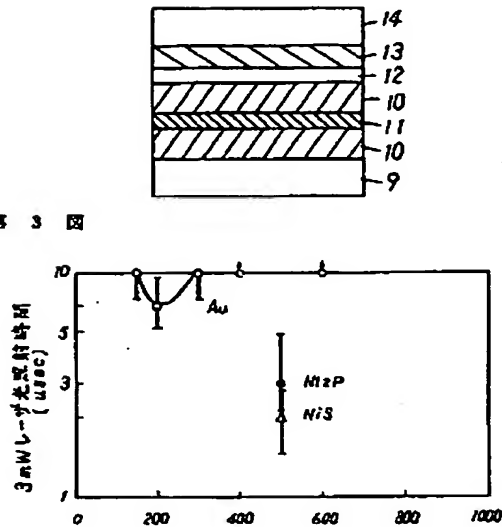
第 2 図

- 9 — PMMA樹脂基材
- 10 — ZnS層
- 11 — (Te<sub>65</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>15</sub>)<sub>70</sub>Sb<sub>30</sub>
- 12 — Ni<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>P 又は Au層
- 13 — UV樹脂
- 14 — PMMA樹脂

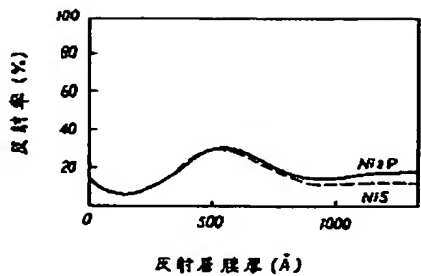
(C)



第 3 図



第 4 図



第 5 図

